



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 758 696 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.02.1997 Patentblatt 1997/08

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 19/38**

(21) Anmeldenummer: **96112973.1**

(22) Anmeldetag: **12.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **11.08.1995 DE 19529661**

(71) Anmelder: **CTP Papierhilfsmittel GmbH**
86399 Bobingen (DE)

(72) Erfinder: **Baumeister, Manfred, Dr.**
86399 Bobingen (DE)

(74) Vertreter: **Spott, Gottfried, Dr.**
Spott, Weinmiller & Partner
Sendlinger-Tor-Platz 11
80336 München (DE)

(54) **Streichmasse für Papier**

(57) Beschrieben wird eine Streichmasse für Papier, die a) ein Pigment und einen Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen, b) eine lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million, c) einen anionischen Polyelektrolyten, d) ein Bindemittel und e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt. Eine solche Streichmasse ermöglicht unter anderem, daß sich sogar bei Verwendung von Calciumcarbonat als Pigment auf Papier eine gleichmäßige Beschichtung bei hoher Beschichtungsgeschwindigkeit und niedrigem Streichgewicht erzielen läßt.

EP 0 758 696 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Streichmasse für Papier. Diese Streichmasse dient dazu, Papier bedruckbar zu machen bzw. die Bedruckbarkeit zu verbessern. Papiere, die bedruckt werden sollen, müssen eine glatte Oberfläche haben, an der die Druckfarbe gut haftet, und dürfen nicht saugfähig sein, damit die Druckbilder mit großer Genauigkeit aufgebracht und wiedergegeben werden können.

Streichmassen, die zur Herstellung gestrichener Papiere verwendet werden, bestehen üblicherweise aus einer wäßrigen Dispersion, die ein oder mehrere Pigmente, Bindemittel und Verdickungsmittel enthält. Traditionell wurde als Pigment für solche Streichmassen Kaolin verwendet. Um den Feststoffgehalt und die Viskosität der Dispersion einzustellen und das Kaolin zu stabilisieren, muß zusätzlich ein Verdickungsmittel oder Bindemittel enthalten sein, da die Eigenschaften, insbesondere Glanz und Glätte des gestrichenen Papiers, außerordentlich stark vom Feststoffgehalt der verwendeten Streichmasse abhängen. Ein zu niedriger Feststoffgehalt und damit eine zu dünnflüssige Streichmasse führen zu einem niedrigen Strichgewicht und außerdem zu einer zu starken Anfeuchtung des Papiers. Eine zu hohe Viskosität der Streichmasse muß andererseits vermieden werden, da sie zu Problemen beim Auftragen führt und außerdem die Auftragsgeschwindigkeit zu stark vermindert.

Bei den üblicherweise verwendeten Streichverfahren wird die Streichmasse mit einer rotierenden Übertragungswalze, die in einen die Masse enthaltenden Behälter eintaucht, auf die vorbeilaufende Papierbahn übertragen, wobei der Überschuß der Streichmasse mit einer Rakel abgestrichen wird. Bei den heute verwendeten Maschinen läuft dabei die Papierbahn mit hoher Geschwindigkeit, bis zu 1800 Meter pro Minute, über die Walze. Wenn die Streichmasse zu viskos ist, baut sich an der Rakel ein zu großer Druck auf und die Papierbahn reißt aufgrund der mechanischen Belastung. Ist andererseits die Viskosität zu gering, dann wird zuwenig Streichmasse auf das Papier übertragen, was die Beschichtung ungleichmäßig macht. Zudem wird zuviel Wasser vom Papier aufgesaugt, was die Trocknung erschwert und verlängert. Die Stabilisierung dient außerdem dazu, daß die Viskosität der Streichmasse im wesentlichen unverändert bleibt. Dies ist wesentlich, um ein qualitativ hochwertiges Papier zu erhalten, da Viskositätsschwankungen die Auftragsdicke und damit die Oberfläche des Papiers verändern. Die Streichmasse soll daher eine nicht zu hohe und nicht zu niedrige, gleichbleibende Viskosität haben. Weiterhin soll die Streichmasse so aufgebaut sein, daß beim Andrücken dieser Masse an das Papier nur wenig Wasser in die Kapillarkanäle des Papiers eindringt, während die Feststoffe oben auf der Bahn haften. Durch den Druck sollen auch keine Feststoffe in die Kapillarkanäle gedrückt werden, da dies zu einer unerwünschten Erhöhung des Strichgewichts führt.

Es wurden Streichmassen auf Basis von Kaolin entwickelt, die viele dieser Probleme lösen. Kaolin bildet hexagonale Teilchen aus, und die aufgrund dieser Struktur sperrigen Teilchen können nicht ohne weiteres in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen. Zur Einstellung der Viskosität verwendet man zusammen mit Kaolin polyelektrolytische Verbindungen. Da jedoch bei einer Kombination nur aus Kaolin und Polyelektrolyt die Wasserretention noch nicht optimal ist und häufig noch zuviel Wasser und Bindemittel in das Papier eindringt, gibt man auch ein Polyamin oder Polyethylenimin zu, um eine zu starke Penetration zu verhindern.

Kaolin hat jedoch den Nachteil, daß es einerseits relativ teuer ist und andererseits durch im Kristallgitter eingelagertes Eisen einen Gelbstich erzeugt. Als Ersatz für Kaolin oder als zusätzlicher Bestandteil des Pigmentes wurde daher die Verwendung von feinteiligem gemahlenem Calciumcarbonat vorgeschlagen. Die Verwendung von Calciumcarbonat bringt jedoch weitere Probleme mit sich. Calciumcarbonat hat eine kugelförmige Teilchenform, wodurch diese Teilchen besonders leicht in die kapillaren Kanäle der vorbeigeführten Papierbahn gleiten können und gleichzeitig sehr viel Wasser aufgesogen wird. Um dies zu verhindern, muß man soviel Verdickungsmittel anwenden, daß der Feststoffgehalt der Lösung und die Viskosität zu hoch werden. Die für Kaolin geeigneten Verdickersysteme liefern daher zusammen mit Calciumcarbonat keine befriedigenden Ergebnisse. Wendet man das bei Kaolin bewährte System zusammen mit Calciumcarbonat an, so kommt es zu einem sogenannten Überkochen der Streichmasse. Dabei quillt diese Masse in den Bereich nach der Rakel, wodurch die Beschichtung inhomogen wird und es zu einer Schuppenbildung kommen kann.

Aus DE-A 20 17 276 sind Streichmassen mit Polyvinylpyrrolidonzusatz für die Oberflächenveredelung von Papier bekannt, worin geringe Mengen Polyvinylpyrrolidon zusammen mit optischen Aufhellern verwendet werden, um die Fluoreszenzeigenschaften zu verbessern. Zu diesem Zweck wird Polyvinylpyrrolidon in einem Anteil von 2×10^{-4} bis 50×10^{-4} Gewichtsprozent, bezogen auf das Streichpigment, eingesetzt.

Es war nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Streichmasse für Papier mit einem Calciumcarbonat enthaltenden Pigment bereitzustellen, die die oben erwähnten Probleme überwindet und eine gleichmäßige Beschichtung auch bei hoher Streichgeschwindigkeit und bei niedrigem Strichgewicht liefert.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Streichmasse für Papier, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie

- a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen,
- b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million,
- c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten,

d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und

e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein System, das die Bestandteile a) bis e) umfaßt, ausgezeichnete Beschichtungen auf Papier ergibt. Das aus den Bestandteilen b) und c) bestehende Verdickersystem dient dabei nicht nur zur Viskositätseinstellung, sondern stabilisiert überraschenderweise auch die Calciumcarbonateilchen in der Lösung. Es wurde gefunden, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Streichmasse ein Papier erhalten wird, das sehr gut bedruckbar ist und scharfe, kontrastreiche Bilder liefert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß sich die negativen Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung an vorhandene überschüssige kationische Ladungen der Calciumcarbonateilchen anlagern und diese absättigen. Andererseits verbinden sich die positiven Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung mit dem zugesetzten anionischen Polyelektrolyten. Auf diese Weise kommt es zu einer Komplexbildung, wodurch die Teilchen so groß werden, daß sie nicht in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen können. Diese Komplexbildung findet statt, wenn eine definierte kritische Konzentration überschritten wird. Diese kritische Konzentration sollte die Konzentration sein, die bei der Druckentwässerung der Streichmasse erreicht wird, wenn diese auf die Papierbahn trifft. Die erfindungsgemäße Streichmasse ist dabei so stabil, daß sich die Viskosität über einen relativ großen Feststoffgehaltsbereich, bei dem die Verarbeitung stattfindet, zum Beispiel 65 bis 75 Gewichtsprozent, sehr wenig verändert, während bei einem definierten höheren Feststoffgehalt, der durch die Druckentwässerung an der Papieroberfläche entsteht, ein abrupter Viskositätsanstieg erfolgt. Der Vorteil dieses Verhaltens ist, daß einerseits durch die gleichbleibende Viskosität die Beschichtungsdicke auch bei schwankenden Feststoffgehalten gleichbleibend ist und andererseits durch die Entwässerung in die Kanäle des Papiers die Viskosität abrupt ansteigt. Die Feststoffteilchen können daher nicht in die Kapillarkanäle eindringen, sondern sich nur außen an das Papier anlegen.

Die erfindungsgemäße Streichmasse enthält als Hauptinhaltsstoff ein Calciumcarbonat enthaltendes Pigment. Dieses Pigment kann vollständig aus Calciumcarbonat bestehen oder eine Mischung aus Calciumcarbonat mit anderen für diesen Zweck bekannten Pigmenten, zum Beispiel Kaolin und/oder Talcum, sein. Dabei beträgt der Anteil an Calciumcarbonat in der Mischung in der Regel mindestens 10 Gewichtsprozent. Bevorzugt enthält das Pigment jedoch mindestens 20 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und besonders bevorzugt mindestens 40 Gewichtsprozent Calciumcarbonat. Es kann für die erfindungsgemäße Streichmasse auch ein Pigment verwendet werden, das kein Calciumcarbonat enthält, allerdings werden dann nicht alle erfindungsgemäßen Vorteile erzielt. Am vorteilhaftesten ist es, als Pigment reines Calciumcarbonat oder ein Pigment mit einem sehr hohen Anteil an Calciumcarbonat zu verwenden. Das Pigment bildet üblicherweise den überwiegenden Anteil des Feststoffgehalts der erfindungsgemäßen Streichmasse. Zur Herstellung des Pigments ist jedes auf diesem Gebiet bekannte feinteilige Calciumcarbonat geeignet. Üblicherweise wird das Calciumcarbonat durch Nassvermahlung von Marmor gewonnen und mit Feststoffgehalten von 75 bis 78 Gewichtsprozent geliefert.

Als erfindungswesentlich werden als Bestandteil b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million als Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht dieses Verdickungsmittels im Bereich von 15 000 bis 800 000. Verbindungen mit einem zu geringen Molekulargewicht haben keinen ausreichenden Einfluß auf die Viskosität der Streichmasse, während Verbindungen mit einem zu hohen Molekulargewicht der bei deren Anwendung auftretenden mechanischen Belastung nicht standhalten und zerstört werden.

Als lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung wird eine Verbindung bezeichnet, die aus Monomeren aufgebaut ist, von denen zumindest ein Teil zwitterionisch oder dipolartig ist. Beispiele für derartige Polydipolverbindungen sind aus den zwitterionischen Aminosäuren aufgebaute Proteine, aus Vinylpyrrolidon aufgebautes Polyvinylpyrrolidon, aus Acrylamid aufgebautes Polyacrylamid und Polylactame, wie Polyvinylcaprolactam. Bevorzugt werden Polymere verwendet, die Einheiten mit der Amidgruppe aufweisen, die durch Ausbildung einer pseudopositiven Ladung am Stickstoffatom und einer pseudonegativen Ladung am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einen elektrischen Dipol bilden. Eine bevorzugte Verbindungskategorie sind die Polyvinylpyrrolidone, die außerdem den Vorteil haben, daß sie toxikologisch unbedenklich sind. Bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidone eingesetzt, die einen K-Wert im Bereich von 15 bis 90, insbesondere von 20 bis 50, haben. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Proteinen, die ebenfalls toxikologisch unbedenklich sind. Als in großen Mengen verfügbare, preisgünstige Proteine werden vor allem Gelatine bzw. Kollagen eingesetzt. Gelatine führt in Kombination mit Wasser jedoch zu einer Verdickung und einem Festwerden der Streichmasse und wird daher zusammen mit Harnstoff verwendet. In der Regel werden Kombinationen von Gelatine und Harnstoff in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 verwendet. Harnstoff ist ebenfalls ein unbedenklicher Zusatzstoff und hat aufgrund seiner verflüssigenden Eigenschaften zudem einen vorteilhaften Einfluß auf die erfindungsgemäße Streichmasse.

Polyacrylamide und insbesondere durch anionische Polymerisation aus Acrylamid hergestellte Polyacrylamide sind als Bestandteil b) ebenfalls gut geeignet. Ferner können auch Copolymere aus Acrylamideinheiten, Vinylpyrrolidoneinheiten und/oder Aminosäuren mit anderen Monomeren, wie mit neutralen Monomeren, verwendet werden. Das entstehende Copolymer muß nur die Anforderungen erfüllen, daß es wasserlöslich ist, da die erfindungsgemäße

Streichmasse nur Wasser als Lösungsmittel enthält, linear ist, damit die Polydipole sterisch zugänglich sind, und ein Molekulargewicht von nicht mehr als einer Million hat, da Moleküle mit einem höheren Molekulargewicht durch die hohe mechanische Belastung zerstört würden. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß geeignetes Copolymer ist ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer. Auch Mischungen der genannten Polydipolverbindungen können eingesetzt werden.

5 Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sie untereinander gut verträglich. Der als Verdickungsmittel dienende Bestandteil b) wird in einem solchen Anteil eingesetzt, daß die gewünschte Viskosität erhalten wird. Erfindungsgemäß liegt der Anteil des den Bestandteil b) bildenden Verdickungsmittels in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gewichtsteilen, bevorzugt von 0,3 bis 0,8 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Die Einsatzmenge des Bestandteils b) hängt unter anderem ab vom Molekulargewicht der verwendeten Verbindung(en). Durch Variation von
10 Molekulargewicht und Einsatzmenge kann für jede Streichmasse eine optimale Kombination von Eigenschaften eingestellt werden.

Als weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Stabilisierungssystems für Calciumcarbonat wird als Bestandteil c) ein anionischer Polyelektrolyt verwendet. Die Verwendung von Polyelektrolyten ist für Kaolin enthaltende Streichmassen an sich bekannt, und die hierfür verwendeten Polyelektrolyte sind auch für die erfindungsgemäße
15 Masse geeignet. Als Polyelektrolyte werden polymere Verbindungen mit ionisch dissoziierbaren Gruppen bezeichnet, die in der dissoziierten Form wasserlöslich sind. Beispiele hierfür sind Polyacrylate und Carboxymethylcellulose. Der Polyelektrolyt lagert sich mit seinen negativen Ladungen an die pseudopositiven Ladungen des Verdickungsmittels gemäß Bestandteil b) an und führt damit zu einer Stabilisierung des Systems. Die eingesetzte Menge des Polyelektrolyten liegt im selben Bereich wie es für Streichmassen auf Basis von Kaolin üblich ist, nämlich in einem Bereich von 0,1
20 bis 2,0 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Bevorzugt wird der Polyelektrolyt in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen verwendet.

Der Bestandteil d) der erfindungsgemäßen Streichmasse für Papier ist ein Bindemittel. Bindemittel werden üblicherweise in derartigen Massen zusammen mit dem Pigment verwendet, um die Pigmentteilchen in Dispersion zu halten und die Bindung zwischen den Pigmentteilchen und dem Papier zu vermitteln. Für die erfindungsgemäße
25 Streichmasse sind die für diesen Zweck bekannten Bindemittel geeignet. Beispiele hierfür sind Polyacrylatharze, insbesondere hochmolekulare Polyacrylate, und Styrol-Butadien-Harze. Der Anteil des Bindemittels in der erfindungsgemäßen Streichmasse beträgt 4 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a).

Die erfindungsgemäße Streichmasse hat die Form einer wäßrigen Dispersion mit Wasser als kontinuierlicher Phase. Wasser bildet als Bestandteil e) das einzige in der Streichmasse verwendete Lösungsmittel. Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Masse wird in der Regel, abhängig von der Art und Menge der anderen Inhaltsstoffe und der gewünschten Beschichtungsdicke, im Bereich von 45 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichtsprozent, eingestellt, wobei der Rest Wasser ist. Eine Streichmasse mit einem höheren Feststoffgehalt als 80 Gewichtsprozent hat eine zu hohe Viskosität und ist in der Regel nicht mehr in befriedigender Weise verarbeitbar, während bei einem Feststoffgehalt unter 45 Gewichtsprozent zu viel Wasser in das Papier eingesogen und zu wenig Streichmasse
35 auf das Papier aufgebracht wird.

Außer den genannten Bestandteilen a) bis e) kann die erfindungsgemäße Masse natürlich weitere übliche Additive und Hilfsstoffe, die auf diesem Gebiet eingesetzt werden, in den üblicherweise verwendeten Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäße Streichmasse für Papier wird hergestellt, indem die Bestandteile a), b), c) und d) in Wasser vermischt werden. Bevorzugt werden die Bestandteile b) und c) als wäßrige Lösungen mit dem Calciumcarbonat, dem
40 Bindemittel und dem Wasser vermischt.

Die erfindungsgemäße Streichmasse wird in gleicher Weise in einer Streichbeschichtungsanlage verwendet, wie die Streichmassen des Standes der Technik auf Basis von Kaolin.

Die erfindungsgemäße Streichmasse kann sehr gleichmäßig auf die Oberfläche von Rohpapier aufgetragen werden und ergibt ein Papier mit hohem Glanz und guter Glätte. Aufgrund der Viskositätseigenschaften der erfindungsgemäßen Streichmasse ist es möglich, Papier mit sehr hohen Geschwindigkeiten zu beschichten, zum Beispiel mit bis zu
45 1800 Meter pro Minute, und gleichzeitige hohe Feststoffgehalte auf das Papier aufzubringen, ohne daß der Anpreßdruck an den Rakeln zu hoch wird, so daß eine zu hohe mechanische Belastung des Papiers vermieden wird. Mit der erfindungsgemäßen Streichmasse lassen sich graphische Papiere ausgezeichneter Qualität herstellen, die genau, scharf und kontrastreich bedruckt werden können.

50 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, wobei, falls nichts anderes angegeben ist, folgendes gilt:

Das Calciumcarbonat ist ein aus Calcit erhaltenes Calciumcarbonat, bei dem 60%, 90% oder 99% der Teilchen < 2 µm sind (Calciumcarbonat 60% < 2 µm = Hydrocarb 60 GU, Calciumcarbonat 90% < 2 µm = Hydrocarb 90 GU oder Calciumcarbonat 99% = Setacarb GU, jeweils von Omya).

55 Das Kaolin ist ein delaminiertes Kaolin, bei dem 90% der Teilchen < 2 µm sind (Kaolin 90% < 2 µm = Amazon 88 von International Kaolin).

Die Gelatine ist eine sauer extrahierte Gelatine mit einer nach Bloom gemessenen Gelfestigkeit von 100 oder von 240 (Gelatine 100 Bloom oder Gelatine 240 Bloom von Deutsche Gelatinewerke Stoess).

Die Carboxymethylcellulose ist entweder eine niederviskose oder eine hochviskose Carboxymethylcellulose (Finfix

FF5 oder Finfix FF30 von Metsäserla).

Der Polyvinylalkohol 5-88 ist ein Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 5 mPa.s und einem Verseifungsgrad von 88% (Mowiol 5-88 von Hoechst).

Polyvinylalkohol 4-98 ist ein Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 4 mPa.s und einem Verseifungsgrad von 98%.

Das Kunststoffbindemittel beruht auf einem Styrol/Butadien-Copolymer (Dispersionsmittel DL 955 = Dow Latex 955 von Dow Chemical).

Das Acrylatverdickungsmittel beruht auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (Sterocoll D von der BASF) oder ist ein assoziatives Acrylatverdickungsmittel, das ebenfalls auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer beruht, welches jedoch zusätzlich 1% Nonylphenoethoxylatmethacrylether mit 15 Ethylenoxideinheiten enthält (Acrysol TT 935 von Rohm and Haas).

Die angegebenen Mengen der einzelnen Bestandteile stellen jeweils Gewichtsteile dar, sofern nichts anderes gesagt ist.

Der gegenüber dem jeweils angegebenen Feststoffgehalt (Gewichtsteile) verbleibende Rest besteht bei den einzelnen Streichmassen aus Wasser.

Die in den Beispielen aufgeführten Viskositäten (mPa.s) sind jeweils mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter mit einer Spindel Nummer 3 bei der angegebenen Rotationsgeschwindigkeit (U/min) und Temperatur (°C) gemessen.

Das Wasserrückhaltevermögen wurde in bekannter Weise mit dem Verfahren gemäß S.D. Warren ermittelt. Dabei wird die Geschwindigkeit bestimmt, mit der Wasser an Papier abgegeben wird. Hierzu wird auf eine Metallplatte ein Blatt Papier gelegt und mit der zu untersuchenden Streichmasse bestrichen. Eine zweite Elektrode wird angelegt und der Zeitraum in Sekunden (s) bestimmt, zu dem eine vorgegebene Stromstärke erreicht ist. Je länger dieser Zeitraum ist, desto besser ist die Masse zur Beschichtung von Papier geeignet.

Beispiel 1

Es werden die folgenden Streichmassen A, 1 und 2 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse A eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 1 und 2 erfindungsgemäße Massen sind.

	A	1	2
Calciumcarbonat 90% < 2 µm	70	70	70
Kaolin 90% < 2 µm	30	30	30
Carboxymethylcellulose, niederviskos	0,5	0,5	0,5
Kunststoffbindemittel	12	12	12
Gelatine 100 Bloom	---	0,2	0,4
Harnstoff (Stabilisator für Gelatine)	---	0,2	0,4
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	65	65	65
Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s)	1020	1340	1560
pH-Wert	8,5	8,5	8,5
Wasserrückhaltevermögen (s)	5	45	40

Wie die Resultate zeigen, ergibt sich für die erfindungsgemäßen Streichmassen 1 und 2 gegenüber der Vergleichsmasse A, die keine Polydipolverbindung enthält, eine Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens um das neunfache. Bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 1 und 2 dringt der Strich viel weniger in das Rohpapier ein, und es wird eine gestrichene Oberfläche mit höherem Glanz und höherer Glätte erhalten.

Beispiel 2

Es werden die folgenden Streichmassen B, 3 und 4 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse B eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 3 und 4 erfindungsgemäße Massen sind.

	B	3	4
Calciumcarbonat 60% < 2µm	100	100	100
Oxidierter Maisstärke	8	8	8
Kunststoffbindemittel	8	8	8
Gelatine 100 Bloom	---	0,2	0,4
Harnstoff (Stabilisator für Gelatine)	---	0,2	0,4
Acrylatverdickungsmittel	0,4		
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	68	68	68
Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s)	1050	900	1020
pH-Wert	8,5	8,5	8,5
Wasserrückhaltevermögen (s)	3	15	21

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 3 und 4 ausgezeichnet, während es bei der Vergleichsmasse B, die keine Polydipolverbindung enthält, äußerst gering ist. Die erfindungsgemäßen Massen 3 und 4 zeigen eine geringe Penetration in das Rohpapier und liefern glatte Oberflächen, während die Penetration bei der Vergleichsmasse B erheblich ist.

Beispiel 3

Es werden die folgenden Streichmassen C, 5 und 6 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse C eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 5 und 6 erfindungsgemäße Massen sind.

	C	5	6
Calciumcarbonat 90% < 2 µm	70	70	70
Kaolin 90% < 2 µm	30	30	30
Polyvinylalkohol 5-88	0,6	0,5	0,4
Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30	---	0,1	0,2
Acrylatverdickungsmittel	0,2	0,2	0,2
Kunststoffbindemittel	12	12	12
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	68	68	68
Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s)	1100	1050	1030
pH-Wert	8,5	8,5	8,5
Wasserrückhaltevermögen (s)	20	40	50

Wie die Resultate zeigen, wird mit den erfindungsgemäßen Streichmassen 5 und 6 bei einer Erhöhung der Menge an Polyvinylpyrrolidon das Wasserrückhaltevermögen verbessert. Eine weitere Steigerung des Wasserrückhaltevermögens wird durch die Zugabe von Polyvinylalkohol erzielt.

Beispiel 4

Es werden die folgenden Streichmassen D, 7 und 8 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse D eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 7 und 8 erfindungsgemäße Massen sind.

	D	7	8
Calciumcarbonat 90% < 2 µm	80	80	80
Delaminiertes Talcum	20	20	20
Assoziatives Acrylatverdickungsmittel	0,4	0,4	0,4
Kunststoffbindemittel	4,5	4,5	4,5
Gelatine 100 Bloom	---	0,2	0,3
Harnstoff (Stabilisator für Gelatine)	---	0,2	0,3
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	60	60	60
Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s)	850	1000	1150
pH-Wert	8,5	8,5	8,5
Wasserrückhaltevermögen (s)	5	15	25

Wie die Resultate zeigen, werden mit den erfindungsgemäßen Streichmassen 7 und 8 im Vergleich zu der Vergleichsmasse D ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Diese Massen sind zur Herstellung von graphischem Papier geeignet, das für den Tiefdruck eingesetzt wird. Die Bedruckbarkeit des damit beschichteten Papiers ist sehr gut.

Beispiel 5

Es werden die folgenden Streichmassen E, 9 und 10 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse E eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmassen 9 und 10 erfindungsgemäße Massen sind.

	E	9	10
Calciumcarbonat 90% < 2 µm	40	40	40
Kaolin 90% < 2 µm	60	60	60
Kunststoffbindemittel	9	9	9
Stärke, enzymatisch abgebaut	4	4	4
Optischer Aufheller	0,2	0,2	0,2
Carboxymethylcellulose, hochviskos	0,3	---	---
Polyvinylalkohol 4-98	0,2	---	---
Gelatine Bloom 240	---	0,3	0,6
Harnstoff (Stabilisator für Gelatine)	---	0,3	0,6
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	48	48	48
Viskosität U 100/min 40°C (mPa.s)	215	210	235
Wasserrückhaltevermögen (s)	0	7	> 60

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 9 und 10 gut bis sehr gut, während die Vergleichsmasse E praktisch kein meßbares Wasserrückhaltevermögen ergibt.

Beispiel 6

Es werden die folgenden Streichmassen F, 11 und 12 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse F eine Streichmasse ist, die nicht unter die Erfindung fällt, da sie keine Polydipolverbindung enthält, während die Streichmas-

sen 11 und 12 erfindungsgemäße Massen sind.

	F	11	12
Calciumcarbonat 99% < 2 µm	20	20	20
Kaolin 90% < 2 µm	80	80	80
Carboxymethylcellulose, niederviskos	0,4	---	---
Polyvinylalkohol 5-88	---	0,5	0,5
Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 30	---	0,08	0,13
Kunststoffbindemittel	12	12	12
Feststoffgehalt (Gewichtsprozent)	67	67	67
Viskosität U 100/min 30°C (mPa.s)	1980	1880	1720
pH-Wert	9	9	9
Wasserrückhaltevermögen (s)	16	25	43

Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemäßen Streichmassen 11 und 12 wesentlich besser als bei der Vergleichsmasse F.

Patentansprüche

1. Streichmasse für Papier, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 10 Gewichtsteilen,
- b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million,
- c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten,
- d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und
- e) soviel Wasser umfaßt, daß der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

2. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil a) nur aus Calciumcarbonat oder einer Mischung mit mindestens 20 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und höchstens 80 Gewichtsprozent Kaolin und/oder Talcum besteht.

3. Streichmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil a) aus 40 bis 100 Gewichtsteilen Calciumcarbonat und 0 bis 60 Gewichtsteilen Kaolin und/oder Talcum besteht.

4. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil b) eine polymere Verbindung ist, die zumindest teilweise aus Einheiten aufgebaut ist, die eine Amidgruppe enthalten.

5. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid und/oder Polypeptid enthält.

6. Streichmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 15 bis 90 ist.

7. Streichmasse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil b) Kollagen oder Gelatine enthält.

8. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (c) ein hochmolekulares Polyacrylat enthält.

9. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 100 Gewichtsteile Calciumcarbonat, 4 bis 20 Gewichtsteile eines Polyvinylpyrrolidons, 0,1 bis 1 Gewichtsteile eines Polyacrylats und soviel Wasser enthält, daß

der Feststoffgehalt der Streichmasse 45 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Streichmasse für Papier

Patent Applicant/Assignee:

CTP Papierhilfsmittel GmbH, 86399 Bobingen, DE

Inventor(s):

Baumeister Manfred, Dr., 86399 Bobingen, DE

Patent and Priority Information (Country, Number, Date):

Patent: DE 19529661 C1 19970403

Application: DE 19529661 19950811

Priority Application: DE 19529661 19950811 (DE 19529661)

Main International Patent Class: D21H-019/36

International Patent Class: D21H-019/44; D21H-023/56

Main European Patent Class: D21H-019/38B

European Patent Class: D21H-019/40; D21H-019/50; D21H-019/58

Publication Language: German

Fulltext Word Count (English): 3763

Fulltext Word Count (German) : 3132

Fulltext Word Count (Both) : 6895

Abstract (English machine translation)

Is described a paper caper coating composition, which covers: A) calciumcarbonathaltiges pigment, b) a linear, water-soluble Polydipolverbindung with a molecular weight up to a million Dalton, C) anionischen polyelektrolyten, D) bonding agent and e) water. Such a composition makes possible among other things that even when using calcium carbonate as pigment on paper an even coating can be obtained with high coating speed and low caper weight.

Abstract (German)

Beschrieben wird eine Papierstreichbeschichtungs-Zusammensetzung, die umfasst: a) calciumcarbonathaltiges Pigment, b) eine lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million Dalton, c) einen anionischen Polyelektrolyten, d) Bindemittel und e) Wasser. Eine solche Zusammensetzung ermöglicht unter anderem, dass sich sogar bei Verwendung von Calciumcarbonat als Pigment auf Papier eine gleichmassige Beschichtung bei hoher Beschichtungsgeschwindigkeit und niedrigem Streichgewicht erzielen lässt.

Description (English machine translation)

The invention concerns a caper mass for paper. This caper mass serves to make paper printable and/or improve the printability. Papers, which are to be printed on, must a smooth surface have, to which the printing ink sticks well, and may not be not absorbent, so that the print formats with large accuracy can be applied and shown.

Caper masses, which are used for the production of painted papers, consist usually of an aqueous dispersion, or several pigment (e), bonding agent and thickener contain. Traditionally as pigment for such caper masses kaolin was used. In order to stop the solid content and the viscosity of the dispersion and stabilize the kaolin, additionally a thickener or a bonding agent must be contained, there the characteristics, in particular gloss and smoothness of the painted paper, extraordinarily strongly on the solid content of the used caper mass depend. A too low solid content and thus a too highly liquid caper mass lead to a low line weight and in addition to a too strong dampening of the paper. A too high viscosity of the caper mass must be avoided on the other hand, since it leads to problems in the case of laying on and in addition too

strongly decreases the order speed.

With the usually used caper procedures the caper mass with a rotary transmission roller, which dives into a container containing the mass, will transfer to the running by paper web, whereby the surplus of the caper mass with blade is scraped off. With the machines used today runs thereby the paper web with high speed, up to 1800 meters per minute, over the roller. If the caper mass is too viscous, a too large pressure develops itself to the blades and the paper web tears due to the mechanical load. On the other hand if the viscosity is too small, then caper mass is transferred too little to the paper, which makes the coating uneven. Besides too much water is absorbed by the paper, which makes more difficult and extends the drying process. In addition stabilization serves for it that the viscosity of the caper mass remains essentially unchanged. This is substantial, in order to receive a qualitatively high-quality paper, since viscosity fluctuations change the order thickness and thus the surface of the paper. The caper mass is to have therefore a not too high and not too low, continuous viscosity. Further the caper mass is to be so developed that when pressing this mass in slightly to the paper only little water penetrates into the capillary channels of the paper, while the solids cling above on the course. Also no solids are to be pressed with the pressure into the capillary channels, since this leads to an unwanted increase of the line weight.

Caper masses were developed on basis by kaolin, which many of these problems solve. Kaolin trains hexagonal particles, and which cannot penetrate due to this structure bulky particles so easily into the capillary channels of the paper. For adjustment the viscosity uses one together with kaolin polyelektrolytische connections. Since however with a combination only made of kaolin and polyelektrolyt the water retention is optimal not yet and frequently still too much water and bonding agent penetrates into the paper, one adds also a polyamine or a Polyethylenimin, in order to prevent a too strong penetration.

Kaolin has however the disadvantage that it is relatively expensive on the one hand and on the other hand through in the crystal lattice stored iron a gelbstich produced. As replacement for kaolin or as an additional component of the pigment therefore the use of purify-hasty gemahlenem calcium carbonate was suggested. The use of calcium carbonate brings however further problems with itself. Calcium carbonate has a spherical particle form, whereby these particles particularly easily into the capillary channels of the led past paper web to slide to be able and at the same time very much water is up-sucked. In order to prevent this, one must use as much thickeners that the solid content of the solution and the viscosity become too high. The thick systems suitable for kaolin do not supply therefore together with calcium carbonate satisfying results. If one uses the system as well as calcium carbonate, worked satisfactorily with kaolin, then it comes to a so-called over cooking of the caper mass. This mass pours into the range after the blades, whereby the coating inhomogenously will and it can come to a schuppenbildung.

From the DE-OS 20 17 276 are caper masses with Polyvinylpyrrolidonzusatz well-known for the surface refinement of

paper, where small quantities of Polyvinylpyrrolidon as well as optical Aufhellern are used, in order to improve the fluorescence characteristics. For this purpose Polyvinylpyrrolidon is used in a portion of 2 10-4 to 50 10-4 weight percentage, related to the caper pigment.

It was now task of the available invention to make a caper mass available for paper on basis of calcium carbonate which overcomes the problems mentioned above and an even coating also at high caper speed and with low line weight supplies.

This task solved with a caper mass for paper, which is characterized by it that it A) 100 parts by weight of a pigment with a portion of calcium carbonate from at least 40 parts by weight, b) 0.1 to 2 parts by weight of a linear, water-soluble Polydipolverbindung with a molecular weight up to one million, C) 0.1 to 2 parts by weight anionischen polyelektrolyten, D) 4 to 20 parts by weight of a bonding agent and e) as much water covers that the solid content of the caper mass amounts to 50 to 80 weight percentage.

Surprisingly found that a system, the components of A) to e), excellent coatings on paper was covered results in. The thick system consisting of the components of b) and C) serves thereby not only for the viscosity attitude, but stabilized surprisingly also the calcium carbonate particles in the solution. It found that on use of the caper mass according to invention a paper will receive, that very well printable is and sharp, high-contrast pictures supplies. Without being bound to a theory, it is accepted that the negative pseudo charges of the linear Polydipolverbindung deposit themselves to existing surplus kationische charges of the calcium carbonate particles and saturate these. On the other hand the positive pseudo charges of the linear Polydipolverbindung connect themselves with added anionischen polyelektrolyten. In this way it comes to a komplexbildung, whereby the particles become so large that they cannot penetrate into the capillary channels of the paper. This komplexbildung takes place, if a defined critical concentration is exceeded. This critical concentration should be the concentration, which is reached during the pressure drainage of the caper mass, if this meets the paper web. According to invention caper mass is thereby so stable that the viscosity changes over a relatively large solid content range, at which the processing takes place for example 65 to 75 weight percentage, very little, while with a defined higher solid content, which results from the pressure drainage at the paper surface, an abrupt viscosity rise takes place. The advantage of this behavior is that on the one hand by the continuous viscosity the coating thickness is continuous also with varying solid contents and rises on the other hand by the drainage into the channels of the paper the viscosity abruptly. The solid particles can penetrate therefore not into the capillary channels, but set themselves only outside on the paper.

The caper mass according to invention contains containing pigment as main content material a calcium carbonate. This pigment can exist completely of calcium carbonate or additionally different, for this purpose well-known pigments contain. So for example a part of the calcium carbonate can be replaced by kaolin or talcum powder. There is pigment compositions suitably, which contain 40 to 100 weight percentage calcium carbonate and 0 to 60

weight percentage kaolin, talcum powder or other well-known pigments. The pigment forms usually the predominant portion of the solid content of the caper mass according to invention. For the production of the pigment everyone is suitable in this area well-known purify-hasty calcium carbonate. Usually the calcium carbonate is won by wet grinding by marble and supplied with solid contents from 75 to 78 weight percentage.

When become invention substantial as a component b) 0.1 to 2 parts by weight of a linear, water-soluble Polydipolverbindung with a molecular weight up to one million as thickeners assigned. Preferred the molecular weight of this thickener lies within the range of 15,000 to 800,000. Connections with a too small molecular weight do not have sufficient influence on the viscosity of the caper mass, while connections with a too high molecular weight do not withstand the mechanical load arising with their application and are destroyed.

When linear, a connection designated water-soluble Polydipolverbindung, which is composed of monomers, from which at least a part is zwitterionisch or dipole-like. Examples of such Polydipolverbindungen are from the zwitterionischen amino acids developed proteins, from Vinylpyrrolidon developed Polyvinylpyrrolidon, from acrylamide developed Polyacrylamid and Polylactame, like Polyvinylcaprolactam. Preferred polymers are used, which exhibit units with the amide group, which form an electrical dipole by training of a pseudopositive charge at the nitrogen atom and a pseudonegative charge at the oxygen atom of the Carbonylgruppe. A preferential connecting class are the Polyvinylpyrrolidone, which in addition the advantage has that they are toxicological harmless. Preferred Polyvinylpyrrolidone are used, which a K-a value within the range of 15 to 90, in particular from 20 to 50, to have. The use of proteins, which are likewise toxicological harmless, is further preferential. As, low-priced proteins available in large quantities above all gel and/or kollagen is used. Gel leads in combination with water however to a verdickung and hardening the caper mass and therefore together with urea is used. Usually combinations of gel and urea become of approximately 1: 1 uses. Urea is likewise a harmless additive and has due to its liquefying characteristics besides a favourable influence on the caper mass according to invention.

Polyacrylamide and by anionische polymerization from acrylamide manufactured Polyacrylamide are likewise well suitable as a component of b) in particular. Furthermore also copolymers from acrylamide units, Vinylpyrrolidoneinheiten and/or amino acids with other monomers, like with neutral monomers, can be used. The developing copolymer must fulfill only the requirements that it is water soluble, since the caper mass according to invention contains only water as solvent is linear, so that the Polydipole is sterisch accessible, and a molecular weight of no more than one million does not have, since molecules with a higher molecular weight were destroyed by the high mechanical load. An example of according to invention suitable a copolymer is a Vinylpyrrolidon/Vinylacetat copolymer. Also mixtures of the Polydipolverbindungen mentioned can be used. Due to their characteristics are they among themselves well compatibly. The component of b serving as thickeners) is used in such a portion that the desired viscosity will

receive. According to invention lies the portion the component of b) of forming thickener in a range by 0,1 to 2 parts by weight, preferentially from 0,3 to 0.8 parts by weight, in each case related to 100 parts by weight of the pigment A). The quantity required of the component of b) hangs among other things off of the molecular weight of the used connection (EN). An optimal combination of characteristics can be stopped by variation of molecular weight and quantity required for each caper mass.

As a the further substantial component of the stabilization system according to invention for calcium carbonate as a component of C) a anionischer polyelektrolyt is used. The use of polyelektrolyten is actually well-known for kaolin containing caper masses, and the polyelektrolyte for this used are suitable also for the mass according to invention. Polyelektrolyte polymere connections with ionisch separable groups are called, which are water soluble in the dissociated form. Examples for this are Polyacrylate and Carboxymethylcellulose. The polyelektrolyt deposits itself with its negative charges to the pseudopositive charges of the thickener in accordance with a component of b) and leads thereby to a stabilization of the system. The assigned quantity polyelektrolyten lies in the same range, as it for caper masses on basis of kaolin usually is i.e., in a range from 0,1 to 2.0 parts by weight, related to 100 parts by weight of the pigment A). Preferred the polyelektrolyt in a quantity of 0,1 to 0.5 parts by weight is used.

The component of D) of the caper mass according to invention for paper is a bonding agent. Bonding agents are usually used in such masses as well as the pigment, in order to hold the pigment particles in dispersion and to obtain the connection between the pigment particles and the paper. For the caper mass according to invention for this purpose admitted bonding agents are suitably. Examples for this are Polyacrylatharze, in particular high-molecular Polyacrylate, and styrene-butadiene of resins. The portion of the bonding agent in the caper mass according to invention amounts to 4 to 20 parts by weight, related to 100 parts by weight of the pigment A).

The caper mass according to invention has the form of an aqueous dispersion with water as continuous phase. Water forms the only solvent used in the caper mass as a component of e). The solid content of the mass according to invention is stopped usually, dependent on the kind and quantity of the other contents materials and the desired coating thickness, within the range of 50 to 80 weight percentage, preferentially from 60 to 75 weight percentage, whereby the remainder is water. A caper mass with a higher solid content has a too high viscosity and is usually no more in satisfying way processable, while with a smaller solid content too much water is in-sucked into the paper and too little caper mass is applied on the paper.

Except the components mentioned of A) to e) the mass according to invention can contain naturally further usual additives and auxiliary materials, which are used in this area, in the usually used quantities.

The caper mass according to invention for paper will be mixed manufactured, by the components of A), b), C) and D) in water.

The components of b are preferred) and C) as aqueous solutions with the calcium carbonate, which bonding agent and the water mix.

The caper mass according to invention is used in the same way in a caper coating plant, as the caper masses of the state of the art on basis of kaolin.

The caper mass according to invention can be laid on very evenly on the surface by rohpapier and results in a paper with high gloss and good smoothness. Due to the viscosity characteristics of the caper mass according to invention it is possible to coat paper with very high speeds to apply for example with up to 1800 meters per minute, and at the same time high solid contents on the paper without the contact pressure at the blades becomes too high, so that a too high mechanical load of the paper is avoided. With the caper mass according to invention graphic papers of excellent quality can be manufactured, which to be printed on exactly, sharply and high-contrast to be able.

The invention is continued to describe by the following examples, whereby, if nothing different one is indicated, the following applies: The calcium carbonate is a calcium carbonate received from Calcit, with which 60% or 90% of the particles lt & 2 microm is (calcium carbonate 60% & lt; 2 microm = e.g. Hydrocarb 60 GU or calcium carbonate 90% & lt; 2 microm = e.g. Hydrocarb 90 GU, in each case of Omya).

The kaolin is a delaminiertes kaolin, with which 90% of the particles lt & 2 microm is (kaolin 90% & lt; 2 microm = e.g. Amazon 88 of internationally kaolin).

The gel is a sourly extracted gel with a gel firmness of 100 or of 240 (e.g. gel 100 Bloom or gel 240 Bloom of German gel works Stoess), measured after Bloom.

The Carboxymethylcellulose is either a down viscose rayon or a very viscous Carboxymethylcellulose (e.g. Finfix FF5 or Finfix FF30 von Metsae-Serla).

The polyvinyl alcohol 5-88 is a polyvinyl alcohol with a viscosity of 5 m Pa·s and a soaping degree of 88% (e.g. Mowiol 5-88 of most).

The plastic bonding agent is based on a styrene/butadiene copolymer (e.g. dispersing agent DL 955 = Dow Latex 955 of Dow Chemical).

The acrylate thickener been based on a Ethylacrylat/Methacrylsaeure-copolymer (e.g. Sterocoll D of the BASF) or is an associative acrylate thickener, which likewise on a Ethylacrylat/Methacrylsaeure-copolymer is based, which however additionally 1% Nonylphenoethoxylatmethacrylether with 15 ethyl oxide units (e.g. Acrysol TT 935 of Rohm and Haas) contains.

The indicated quantities of the individual components represent in each case parts by weight, if nothing different one is said.

In relation to the solid content (parts by weight),

indicated in each case, the remaining remainder consists with the individual caper masses of water.

The viscosities specified in the examples (mPa·s) are measured Rotationsviskosimeter with a spindle number 3 with a Brookfield-at the indicated rotation speed (U/min) and temperature (°C) in each case.

The wasserrueckhaltevermoegen is determined in well-known way with the procedure in accordance with S.D. Warren. The speed is determined, transferred with the waters to paper. For this on a metal plate a sheet paper is put and coated with the caper mass which can be examined. A second electrode is put on and the period is determined in seconds (s), to which a given amperage is reached. The longer this period is, the better is suitable the mass for the coating of paper.

Example 1

The following caper masses 1, 2 and 3 are manufactured and tested, whereby the caper mass 1 is a comparison mass, while the caper masses are 2 and 3 masses according to invention.

ID = 11/1 HE = 90 WI = 169 TI = TAB > How the results show, 3 in relation to the comparison mass 1, which does not contain Polydipolverbindung, results an increase of the wasserrueckhaltevermoegens around the ninefold for the caper masses according to invention 2 and. With the caper masses according to invention the line penetrates 2 and 3 many less into the rohpapier, and it will receive a painted surface with higher gloss and higher smoothness.

Example 2

The following caper masses 4, 5 and 6 are manufactured and tested, whereby the caper mass 4 is a comparison mass, while the caper masses are 5 and 6 masses according to invention.

ID = 12/1 HE = 90 WI = 162 TI = TAB > As the results show, the wasserrueckhaltevermoegen is with the caper masses according to invention 5 and 6 distinguished, while it is extremely small with the comparison mass, which does not contain Polydipolverbindung. The masses according to invention 5 and 6 show a small penetration into the rohpapier and supply smooth surfaces, while the penetration is substantial with the comparison mass 4.

Example 3

The following caper masses 7, 8 and 9 are manufactured and tested, whereby the caper mass 7 is a comparison mass, while the caper masses are 8 and 9 masses according to invention.

ID = 13/1 HE = 94 WI = 169 TI = TAB > As the results show, becomes with the caper masses according to invention 8 and 9 with an increase of the quantity of Polyvinylpyrrolidon the wasserrueckhaltevermoegen improves. A further increase of the wasserrueckhaltevermoegens is obtained by the addition by polyvinyl alcohol.

Example 4

The following caper masses 10, 11 and 12 are manufactured and tested, whereby the caper mass 10 is a comparison mass, while the caper masses are 11 and 12 masses according to invention.

ID = 14/1 HE = 90 WI = 159 TI = TAB > As the results show, with the caper masses according to invention 11 and 12 excellent of results is obtained. These masses are suitable for the production of graphic paper, which is used for the low pressure. The printability of the paper coated with it is very good.

Example 5

The following caper masses 13, 14 and 15 are manufactured and tested, whereby the caper mass 13 is a comparison mass, while the caper masses are 14 and 15 masses according to invention.

ID = 15/1 HE = 104 WI = 164 TI = TAB > As the results show, the wasserrueckhaltevermoegen is well good to very with the caper masses according to invention, while the comparison mass results in practically no measurable wasserrueckhaltevermoegen.

Description (German)

Die Erfindung betrifft eine Streichmasse für Papier. Diese Streichmasse dient dazu, Papier bedruckbar zu machen bzw. die Bedruckbarkeit zu verbessern. Papiere, die bedruckt werden sollen, müssen eine glatte Oberfläche haben, an der die Druckfarbe gut haftet, und dürfen nicht saugfähig sein, damit die Druckbilder mit grosser Genauigkeit aufgebracht und wiedergegeben werden können.

Streichmassen, die zur Herstellung gestrichener Papiere verwendet werden, bestehen üblicherweise aus einer wässrigen Dispersion, die ein oder mehrere Pigment(e), Bindemittel und Verdickungsmittel enthält. Traditionell wurde als Pigment für solche Streichmassen Kaolin verwendet. Um den Feststoffgehalt und die Viskosität der Dispersion einzustellen und das Kaolin zu stabilisieren, muss zusätzlich ein Verdickungsmittel oder Bindemittel enthalten sein, da die Eigenschaften, insbesondere Glanz und Glatte des gestrichenen Papiers, ausserordentlich stark vom Feststoffgehalt der verwendeten Streichmasse abhängen. Ein zu niedriger Feststoffgehalt und damit eine zu dünnflüssige Streichmasse führen zu einem niedrigen Strichgewicht und ausserdem zu einer zu starken Anfeuchtung des Papiers. Eine zu hohe Viskosität der Streichmasse muss andererseits vermieden werden, da sie zu Problemen beim Auftragen führt und ausserdem die Auftragsgeschwindigkeit zu stark vermindert.

Bei den üblicherweise verwendeten Streichverfahren wird die Streichmasse mit einer rotierenden Übertragungswalze, die in einen die Masse enthaltenden Behälter eintaucht, auf die vorbeilaufende Papierbahn übertragen, wobei der Überschuss der Streichmasse mit einer Rakel abgestrichen wird. Bei den heute verwendeten Maschinen läuft dabei die Papierbahn mit hoher Geschwindigkeit, bis zu 1800 Meter pro Minute, über die Walze. Wenn die Streichmasse zu viskos ist, baut sich an der Rakel ein zu grosser Druck auf und die Papierbahn reisst aufgrund der mechanischen Belastung. Ist andererseits die Viskosität zu gering, dann wird zuwenig Streichmasse auf das Papier übertragen, was die Beschichtung ungleichmässig macht. Zudem wird zuviel Wasser vom Papier aufgesaugt, was die Trocknung erschwert und verlängert. Die Stabilisierung dient ausserdem dazu, dass die Viskosität der Streichmasse im wesentlichen

unverändert bleibt. Dies ist wesentlich, um ein qualitativ hochwertiges Papier zu erhalten, da Viskositätsschwankungen die Auftragsdicke und damit die Oberfläche des Papiers verändern. Die Streichmasse soll daher eine nicht zu hohe und nicht zu niedrige, gleichbleibende Viskosität haben. Weiterhin soll die Streichmasse so aufgebaut sein, dass beim Andrücken dieser Masse an das Papier nur wenig Wasser in die Kapillarkanäle des Papiers eindringt, während die Feststoffe oben auf der Bahn haften. Durch den Druck sollen auch keine Feststoffe in die Kapillarkanäle gedrückt werden, da dies zu einer unerwünschten Erhöhung des Strichgewichts führt.

Es wurden Streichmassen auf Basis von Kaolin entwickelt, die viele dieser Probleme lösen. Kaolin bildet hexagonale Teilchen aus, und die aufgrund dieser Struktur sperrigen Teilchen können nicht ohne weiteres in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen. Zur Einstellung der Viskosität verwendet man zusammen mit Kaolin polyelektrolytische Verbindungen. Da jedoch bei einer Kombination nur aus Kaolin und Polyelektrolyt die Wasserretention noch nicht optimal ist und häufig noch zuviel Wasser und Bindemittel in das Papier eindringt, gibt man auch ein Polyamin oder Polyethylenimin zu, um eine zu starke Penetration zu verhindern.

Kaolin hat jedoch den Nachteil, dass es einerseits relativ teuer ist und andererseits durch im Kristallgitter eingelagertes Eisen einen Gelbstich erzeugt. Als Ersatz für Kaolin oder als zusätzlicher Bestandteil des Pigmentes wurde daher die Verwendung von feinteiligem gemahlenem Calciumcarbonat vorgeschlagen. Die Verwendung von Calciumcarbonat bringt jedoch weitere Probleme mit sich. Calciumcarbonat hat eine kugelförmige Teilchenform, wodurch diese Teilchen besonders leicht in die kapillaren Kanäle der vorbeigeführten Papierbahn gleiten können und gleichzeitig sehr viel Wasser aufgesogen wird. Um dies zu verhindern, muss man soviel Verdickungsmittel anwenden, dass der Feststoffgehalt der Lösung und die Viskosität zu hoch werden. Die für Kaolin geeigneten Verdickersysteme liefern daher zusammen mit Calciumcarbonat keine befriedigenden Ergebnisse. Wendet man das bei Kaolin bewährte System zusammen mit Calciumcarbonat an, so kommt es zu einem sogenannten Überkochen der Streichmasse. Dabei quillt diese Masse in den Bereich nach der Rakel, wodurch die Beschichtung inhomogen wird und es zu einer Schuppenbildung kommen kann.

Aus der DE-OS 20 17 276 sind Streichmassen mit Polyvinylpyrrolidonzusatz für die Oberflächenveredelung von Papier bekannt, worin geringe Mengen Polyvinylpyrrolidon zusammen mit optischen Aufhellern verwendet werden, um die Fluoreszenzeigenschaften zu verbessern. Zu diesem Zweck wird Polyvinylpyrrolidon in einem Anteil von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $50 \cdot 10^{-4}$ Gewichtsprozent, bezogen auf das Streichpigment, eingesetzt.

Es war nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Streichmasse für Papier auf Basis von Calciumcarbonat bereitzustellen, die die oben erwähnten Probleme überwindet und eine gleichmäßige Beschichtung auch bei hoher Streichgeschwindigkeit und bei niedrigem Strichgewicht liefert.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Streichmasse für Papier, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 40 Gewichtsteilen, b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million, c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten, d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und e) soviel Wasser umfasst, dass der Feststoffgehalt der Streichmasse 50 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein System, das die Bestandteile a) bis e) umfasst, ausgezeichnete Beschichtungen auf Papier ergibt. Das aus den Bestandteilen b) und c) bestehende Verdickersystem dient dabei nicht nur zur Viskositätseinstellung, sondern stabilisiert überraschenderweise auch die Calciumcarbonatteilchen in der Lösung. Es wurde gefunden, dass bei Verwendung der erfindungsgemassen Streichmasse ein Papier erhalten wird, das sehr gut bedruckbar ist und scharfe, kontrastreiche Bilder liefert. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass sich die negativen Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung an vorhandene überschüssige kationische Ladungen der Calciumcarbonatteilchen anlagern und diese absattigen. Andererseits verbinden sich die positiven Pseudoladungen der linearen Polydipolverbindung mit dem zugesetzten anionischen Polyelektrolyten. Auf diese Weise kommt es zu einer Komplexbildung, wodurch die Teilchen so gross werden, dass sie nicht in die Kapillarkanäle des Papiers eindringen können. Diese Komplexbildung findet statt, wenn eine definierte kritische Konzentration überschritten wird. Diese kritische Konzentration sollte die Konzentration sein, die bei der Druckentwässerung der Streichmasse erreicht wird, wenn diese auf die Papierbahn trifft. Die erfindungsgemasse Streichmasse ist dabei so stabil, dass sich die Viskosität über einen relativ grossen Feststoffgehaltsbereich, bei dem die Verarbeitung stattfindet, zum Beispiel 65 bis 75 Gewichtsprozent, sehr wenig verändert, während bei einem definierten höheren Feststoffgehalt, der durch die Druckentwässerung an der Papieroberfläche entsteht, ein abrupter Viskositätsanstieg erfolgt. Der Vorteil dieses Verhaltens ist, dass einerseits durch die gleichbleibende Viskosität die Beschichtungsdicke auch bei schwankenden Feststoffgehalten gleichbleibend ist und andererseits durch die Entwässerung in die Kanäle des Papiers die Viskosität abrupt ansteigt. Die Feststoffteilchen können daher nicht in die Kapillarkanäle eindringen, sondern sich nur aussen an das Papier anlegen.

Die erfindungsgemasse Streichmasse enthält als Hauptinhaltsstoff ein Calciumcarbonat enthaltendes Pigment. Dieses Pigment kann vollständig aus Calciumcarbonat bestehen oder zusätzlich andere, für diesen Zweck bekannte Pigmente enthalten. So kann beispielsweise ein Teil des Calciumcarbonats durch Kaolin oder Talkum ersetzt werden. Es sind Pigmentzusammensetzungen geeignet, die 40 bis 100 Gewichtsprozent Calciumcarbonat und 0 bis 60 Gewichtsprozent Kaolin, Talkum oder andere bekannte Pigmente enthalten. Das Pigment bildet üblicherweise den überwiegenden Anteil des Feststoffgehalts der erfindungsgemassen Streichmasse. Zur Herstellung des Pigments ist jedes auf diesem Gebiet bekannte feinteilige Calciumcarbonat geeignet. Üblicherweise wird das Calciumcarbonat durch Nassvermahlung von Marmor gewonnen und mit Feststoffgehalten von 75 bis 78 Gewichtsprozent geliefert. Als erfindungswesentlich werden als Bestandteil b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million als Verdickungsmittel eingesetzt. Bevorzugt liegt das Molekulargewicht dieses Verdickungsmittels im Bereich von 15 000 bis 800 000. Verbindungen mit einem zu geringen Molekulargewicht haben keinen ausreichenden Einfluss auf die Viskosität der Streichmasse, während Verbindungen mit einem zu hohen Molekulargewicht der bei deren Anwendung auftretenden mechanischen Belastung nicht standhalten und zerstört werden.

Als lineare, wasserlösliche Polydipolverbindung wird eine Verbindung bezeichnet, die aus Monomeren aufgebaut ist, von denen zumindest ein Teil zwitterionisch oder dipolartig ist. Beispiele für derartige

Polydipolverbindungen sind aus den zwitterionischen Aminosäuren aufgebaute Proteine, aus Vinylpyrrolidon aufgebautes Polyvinylpyrrolidon, aus Acrylamid aufgebautes Polyacrylamid und Polylactame, wie Polyvinylcaprolactam. Bevorzugt werden Polymere verwendet, die Einheiten mit der Amidgruppe aufweisen, die durch Ausbildung einer pseudopositiven Ladung am Stickstoffatom und einer pseudonegativen Ladung am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe einen elektrischen Dipol bilden. Eine bevorzugte Verbindungsklasse sind die Polyvinylpyrrolidone, die ausserdem den Vorteil haben, dass sie toxikologisch unbedenklich sind. Bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidone eingesetzt, die einen K-Wert im Bereich von 15 bis 90, insbesondere von 20 bis 50, haben. Weiterhin bevorzugt ist die Verwendung von Proteinen, die ebenfalls toxikologisch unbedenklich sind. Als in grossen Mengen verfügbare, preisgünstige Proteine werden vor allem Gelatine bzw. Kollagen eingesetzt. Gelatine führt in Kombination mit Wasser jedoch zu einer Verdickung und einem Festwerden der Streichmasse und wird daher zusammen mit Harnstoff verwendet. In der Regel werden Kombinationen von Gelatine und Harnstoff von etwa 1:1 verwendet. Harnstoff ist ebenfalls ein unbedenklicher Zusatzstoff und hat aufgrund seiner verflüssigenden Eigenschaften zudem einen vorteilhaften Einfluss auf die erfindungsgemasse Streichmasse.

Polyacrylamide und insbesondere durch anionische Polymerisation aus Acrylamid hergestellte Polyacrylamide sind als Bestandteil b) ebenfalls gut geeignet. Ferner können auch Copolymere aus Acrylamideinheiten, Vinylpyrrolidoneinheiten und/oder Aminosäuren mit anderen Monomeren, wie mit neutralen Monomeren, verwendet werden. Das entstehende Copolymer muss nur die Anforderungen erfüllen, dass es wasserlöslich ist, da die erfindungsgemasse Streichmasse nur Wasser als Lösungsmittel enthält, linear ist, damit die Polydipole sterisch zugänglich sind, und ein Molekulargewicht von nicht mehr als einer Million hat, da Moleküle mit einem höheren Molekulargewicht durch die hohe mechanische Belastung zerstört wurden. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäss geeignetes Copolymer ist ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer. Auch Mischungen der genannten Polydipolverbindungen können eingesetzt werden. Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sie untereinander gut verträglich. Der als Verdickungsmittel dienende Bestandteil b) wird in einem solchen Anteil eingesetzt, dass die gewünschte Viskosität erhalten wird. Erfindungsgemäss liegt der Anteil des den Bestandteil b) bildenden Verdickungsmittels in einem Bereich von 0,1 bis 2 Gewichtsteilen, bevorzugt von 0,3 bis 0,8 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Die Einsatzmenge des Bestandteils b) hängt unter anderem ab vom Molekulargewicht der verwendeten Verbindung(en). Durch Variation von Molekulargewicht und Einsatzmenge kann für jede Streichmasse eine optimale Kombination von Eigenschaften eingestellt werden.

Als weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemassen Stabilisierungssystems für Calciumcarbonat wird als Bestandteil c) ein anionischer Polyelektrolyt verwendet. Die Verwendung von Polyelektrolyten ist für Kaolin enthaltende Streichmassen an sich bekannt, und die hierfür verwendeten Polyelektrolyte sind auch für die erfindungsgemasse Masse geeignet. Als Polyelektrolyte werden polymere Verbindungen mit ionisch dissoziierbaren Gruppen bezeichnet, die in der dissoziierten Form wasserlöslich sind. Beispiele hierfür sind Polyacrylate und Carboxymethylcellulose. Der Polyelektrolyt lagert sich mit seinen negativen Ladungen an die pseudopositiven Ladungen des Verdickungsmittels gemäss Bestandteil b) an und führt damit zu einer Stabilisierung des Systems. Die eingesetzte Menge des Polyelektrolyten liegt im selben

Bereich, wie es für Streichmassen auf Basis von Kaolin üblich ist, nämlich in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a). Bevorzugt wird der Polyelektrolyt in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen verwendet.

Der Bestandteil d) der erfindungsgemassen Streichmasse für Papier ist ein Bindemittel. Bindemittel werden üblicherweise in derartigen Massen zusammen mit dem Pigment verwendet, um die Pigmentteilchen in Dispersion zu halten und die Bindung zwischen den Pigmentteilchen und dem Papier zu vermitteln. Für die erfindungsgemasse Streichmasse sind die für diesen Zweck bekannten Bindemittel geeignet. Beispiele hierfür sind Polyacrylatharze, insbesondere hochmolekulare Polyacrylate, und Styrol-Butadien Harze. Der Anteil des Bindemittels in der erfindungsgemassen Streichmasse beträgt 4 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Pigments a).

Die erfindungsgemasse Streichmasse hat die Form einer wässrigen Dispersion mit Wasser als kontinuierlicher Phase. Wasser bildet als Bestandteil e) das einzige in der Streichmasse verwendete Lösungsmittel. Der Feststoffgehalt der erfindungsgemassen Masse wird in der Regel, abhängig von der Art und Menge der anderen Inhaltsstoffe und der gewünschten Beschichtungsstärke, im Bereich von 50 bis 80 Gewichtsprozent, bevorzugt von 60 bis 75 Gewichtsprozent, eingestellt, wobei der Rest Wasser ist. Eine Streichmasse mit einem höheren Feststoffgehalt hat eine zu hohe Viskosität und ist in der Regel nicht mehr in befriedigender Weise verarbeitbar, während bei einem geringeren Feststoffgehalt zu viel Wasser in das Papier eingesogen und zu wenig Streichmasse auf das Papier aufgebracht wird.

Ausser den genannten Bestandteilen a) bis e) kann die erfindungsgemasse Masse natürlich weitere übliche Additive und Hilfsstoffe, die auf diesem Gebiet eingesetzt werden, in den üblicherweise verwendeten Mengen enthalten.

Die erfindungsgemasse Streichmasse für Papier wird hergestellt, indem die Bestandteile a), b), c) und d) in Wasser vermischt werden. Bevorzugt werden die Bestandteile b) und c) als wässrige Lösungen mit dem Calciumcarbonat, dem Bindemittel und dem Wasser vermischt. Die erfindungsgemasse Streichmasse wird in gleicher Weise in einer Streichbeschichtungsanlage verwendet, wie die Streichmassen des Standes der Technik auf Basis von Kaolin.

Die erfindungsgemasse Streichmasse kann sehr gleichmässig auf die Oberfläche von Rohpapier aufgetragen werden und ergibt ein Papier mit hohem Glanz und guter Glätte. Aufgrund der Viskositätseigenschaften der erfindungsgemassen Streichmasse ist es möglich, Papier mit sehr hohen Geschwindigkeiten zu beschichten, zum Beispiel mit bis zu 1800 Meter pro Minute, und gleichzeitig hohe Feststoffgehalte auf das Papier aufzubringen, ohne dass der Anpressdruck an den Rakeln zu hoch wird, so dass eine zu hohe mechanische Belastung des Papiers vermieden wird. Mit der erfindungsgemassen Streichmasse lassen sich graphische Papiere ausgezeichneter Qualität herstellen, die genau, scharf und kontrastreich bedruckt werden können.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert, wobei, falls nichts anderes angegeben ist, folgendes gilt: Das Calciumcarbonat ist ein aus Calcit erhaltenes Calciumcarbonat, bei dem 60% oder 90% der Teilchen $\leq 2 \text{ } \mu\text{m}$ sind (Calciumcarbonat 60% $\leq 2 \text{ } \mu\text{m}$ = z.

B. Hydrocarb 60 GU oder Calciumcarbonat 90% & lt; 2 microm = z. B. Hydrocarb 90 GU, jeweils von Omya).

Das Kaolin ist ein delaminiertes Kaolin, bei dem 90% der Teilchen & lt; 2 microm sind (Kaolin 90% & lt; 2 microm = z. B. Amazon 88 von international Kaolin).

Die Gelatine ist eine sauer extrahierte Gelatine mit einer nach Bloom gemessenen Gelfestigkeit von 100 oder von 240 (z. B. Gelatine 100 Bloom oder Gelatine 240 Bloom von Deutsche Gelatinewerke Stoess).

Die Carboxymethylcellulose ist entweder eine niederviskose oder eine hochviskose Carboxymethylcellulose (z. B. Finfix FF5 oder Finfix FF30 von Metsa-Serla).

Der Polyvinylalkohol 5-88 ist ein Polyvinylalkohol mit einer Viskosität von 5 m Pa.s und einem Verseifungsgrad von 88% (z. B. Mowiol 5-88 von Hoechst).

Das Kunststoffbindemittel beruht auf einem Styrol/Butadien Copolymer (z. B. Dispersionsmittel DL 955 = Dow Latex 955 von Dow Chemical).

Das Acrylatverdickungsmittel beruht auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer (z. B. Sterocoll D von der BASF) oder ist ein assoziatives Acrylatverdickungsmittel, das ebenfalls auf einem Ethylacrylat/Methacrylsäure-Copolymer beruht, welches jedoch zusätzlich 1% Nonylphenolethoxylatmethacrylether mit 15 Ethylenoxideinheiten enthält (z. B. Acrysol TT 935 von Rohm and Haas).

Die angegebenen Mengen der einzelnen Bestandteile stellen jeweils Gewichtsteile dar, sofern nichts anderes gesagt ist.

Der gegenüber dem jeweils angegebenen Feststoffgehalt (Gewichtsteile) verbleibende Rest besteht bei den einzelnen Streichmassen aus Wasser.

Die in den Beispielen aufgeführten Viskositäten (m Pa.s) sind jeweils mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter mit einer Spindel Nummer 3 bei der angegebenen Rotationsgeschwindigkeit (U/min) und Temperatur (°C) gemessen.

Das Wasserrückhaltevermögen ist in bekannter Weise mit dem Verfahren gemäss S.D. Warren ermittelt. Dabei wird die Geschwindigkeit bestimmt, mit der Wasser an Papier abgegeben wird. Hierzu wird auf eine Metallplatte ein Blatt Papier gelegt und mit der zu untersuchenden Streichmasse bestrichen. Eine zweite Elektrode wird angelegt und der Zeitraum in Sekunden (s) bestimmt, zu dem eine vorgegebene Stromstärke erreicht ist. Je länger dieser Zeitraum ist, desto besser ist die Masse zur Beschichtung von Papier geeignet.

Beispiel 1

Es werden die folgenden Streichmassen 1, 2 und 3 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse 1 eine Vergleichsmasse ist, während die Streichmassen 2 und 3 erfindungsgemässe Massen sind.

ID = 11/1 HE = 90 WI = 169 TI = TAB & gt; Wie die Resultate zeigen, ergibt sich für die erfindungsgemässen Streichmassen 2 und 3 gegenüber der Vergleichsmasse 1, die keine Polydipolverbindung enthält, eine Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens um das neunfache. Bei den erfindungsgemässen

Streichmassen 2 und 3 dringt der Strich viel weniger in das Rohpapier ein, und es wird eine gestrichene Oberfläche mit höherem Glanz und höherer Glätte erhalten.

Beispiel 2

Es werden die folgenden Streichmassen 4, 5 und 6 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse 4 eine Vergleichsmasse ist, während die Streichmassen 5 und 6 erfindungsgemasse Massen sind.

ID = 12/1 HE = 90 WI = 162 TI = TAB & gt; Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemassen Streichmassen 5 und 6 ausgezeichnet, während es bei der Vergleichsmasse, die keine Polydipolverbindung enthält, ausserst gering ist. Die erfindungsgemassen Massen 5 und 6 zeigen eine geringe Penetration in das Rohpapier und liefern glatte Oberflächen, während die Penetration bei der Vergleichsmasse 4 erheblich ist.

Beispiel 3

Es werden die folgenden Streichmassen 7, 8 und 9 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse 7 eine Vergleichsmasse ist, während die Streichmassen 8 und 9 erfindungsgemasse Massen sind.

ID = 13/1 HE = 94 WI = 169 TI = TAB & gt; Wie die Resultate zeigen, wird mit den erfindungsgemassen Streichmassen 8 und 9 bei einer Erhöhung der Menge an Polyvinylpyrrolidon das Wasserrückhaltevermögen verbessert. Eine weitere Steigerung des Wasserrückhaltevermögens wird durch die Zugabe von Polyvinylalkohol erzielt.

Beispiel 4

Es werden die folgenden Streichmassen 10, 11 und 12 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse 10 eine Vergleichsmasse ist, während die Streichmassen 11 und 12 erfindungsgemasse Massen sind.

ID = 14/1 HE = 90 WI = 159 TI = TAB & gt; Wie die Resultate zeigen, werden mit den erfindungsgemassen Streichmassen 11 und 12 ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Diese Massen sind zur Herstellung von graphischem Papier geeignet, das für den Tiefdruck eingesetzt wird. Die Bedruckbarkeit des damit beschichteten Papiers ist sehr gut.

Beispiel 5

Es werden die folgenden Streichmassen 13, 14 und 15 hergestellt und getestet, wobei die Streichmasse 13 eine Vergleichsmasse ist, während die Streichmassen 14 und 15 erfindungsgemasse Massen sind.

ID = 15/1 HE = 104 WI = 164 TI = TAB & gt; Wie die Resultate zeigen, ist das Wasserrückhaltevermögen bei den erfindungsgemassen Streichmassen gut bis sehr gut, während die Vergleichsmasse praktisch kein messbares Wasserrückhaltevermögen ergibt.

Claims (English machine translation)

1. Caper mass for paper, thereby marked that siea)

100 parts by weight of a pigment by a portion of calcium carbonate from at least 40 parts by weight, b) 0.1 to 2 parts by weight of a linear, water-soluble Polydipolverbindung by a molecular weight up to one million, c) 0.1 to 2 parts by weight anionischen polyelektrolyten,

D) 4 to 20 parts by weight of a bonding agent and an e) as much water covers that the solid content of the caper mass amounts to 50 to 80 weight percentage.

2. Caper mass according to requirement 1, by it characterized that the component of A) only made of calcium carbonate or a mixture made of calcium carbonate and kaolin exists.

3. Caper mass after one of the preceding requirements, thereby characterized that the component of b) a polymere connection is contained, which is composed of units at least partly, the one amide group.

4. Caper mass after one of the preceding requirements, thereby characterized that it as a component of b) a Polyvinylpyrrolidon, a Polyacrylamid and/or a polypeptid contains.

5. Caper mass according to requirement 4, by it characterized that the component of b) a Polyvinylpyrrolidon by a Kvalue from 15 to 90 is.

6. Caper mass according to requirement 4, by it characterized that it as a component of b) kollagen or gel contains.

7. Caper mass after one of the preceding requirements, by the fact characterized that it contains as a component (C) a high-molecular Polyacrylat.

8. Caper mass according to requirement 1, by the fact characterized that it contains 100 parts by weight calcium carbonate, 4 to 20 parts by weight of a Polyvinylpyrrolidons, 0.1 to 1 parts by weight of a Polyacrylats and as much a water that the solid content of the caper mass amounts to 50 to 80 weight percentage.

Claims (German)

1. Streichmasse für Papier, dadurch gekennzeichnet, dass sie a) 100 Gewichtsteile eines Pigments mit einem Anteil an Calciumcarbonat von mindestens 40 Gewichtsteilen, b) 0,1 bis 2 Gewichtsteile einer linearen, wasserlöslichen Polydipolverbindung mit einem Molekulargewicht bis zu einer Million, c) 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines anionischen Polyelektrolyten, d) 4 bis 20 Gewichtsteile eines Bindemittels und e) soviel Wasser umfasst, dass der Feststoffgehalt der Streichmasse 50 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.

2. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil a) nur aus Calciumcarbonat oder einer Mischung aus Calciumcarbonat und Kaolin besteht.

3. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil b) eine polymere Verbindung ist, die zumindest teilweise aus Einheiten aufgebaut ist, die eine Amidgruppe enthalten.

4. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid und/oder Polypeptid enthält.

5. Streichmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestandteil b) ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 15 bis 90 ist.

6. Streichmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bestandteil b) Kollagen oder Gelatine enthält.

7. Streichmasse nach einem der vorhergehenden Anspruche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Bestandteil (c) ein hochmolekulares Polyacrylat enthält.

8. Streichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 100 Gewichtsteile Calciumcarbonat, 4 bis 20 Gewichtsteile eines Polyvinylpyrrolidons, 0,1 bis 1 Gewichtsteile eines Polyacrylats und soviel Wasser enthält, dass der Feststoffgehalt der Streichmasse 50 bis 80 Gewichtsprozent beträgt.